



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C23C 22/00, 22/08, 22/23, B32B 15/04, B05D 7/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/48075</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月29日(29.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01915</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月24日(24.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/106518 1997年4月24日(24.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 田所健一郎(TADOKORO, Kenichiro)[JP/JP] 莊司浩雅(SHOJI, Hiromasa)[JP/JP] 坂下雅雄(SAKASHITA, Masao)[JP/JP] 〒211-0035 神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: SURFACE-TREATED METAL PLATE AND METAL SURFACE TREATING FLUID</p> <p>(54)発明の名称 表面処理金属板および金属表面処理液</p> <p>(57) Abstract A surface-treated metal plate having a coating mainly comprising a complex and/or a salt formed between a rare earth metal element and an organic compound having in its molecule at least one functional group selected among -O-, =O, -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, =NH, =N-, -SH, -SO<sub>3</sub>H and phosphate groups and a matrix physically holding the above species and capable of firmly adhering to metal plates; and a metal surface treating fluid used therefor.</p> <div data-bbox="641 1291 1356 1764"> </div>		

(57)要約

- O -, = O, - OH, - COOH, - NH<sub>2</sub>, = NH, = N -, - SH, - SO<sub>3</sub>H、リン酸基から選ばれる 1 種以上の官能基を分子中に含む有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩と、これらを物理的に保持し、かつ金属板と密着力を有するマトリックスが主成分である皮膜で被覆してなる表面処理金属板およびそれに用いる金属表面処理液。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## 表面処理金属板および金属表面処理液

## 発明の技術分野

本発明は、表面処理金属板及びその処理液、とりわけ、耐食性に優れ、且つ6価クロムを全く含まない被覆層を有する表面処理金属板及びその処理液に関するものである。

## 背景技術

従来、自動車、家電製品、建材等の用途に用いられる冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板および亜鉛系合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板などに、防錆性を付与するため等に、それらの表面にクロメート皮膜を被覆することが一般に行なわれている。このクロメート処理としては、電解型クロメートや塗布型クロメートがある。電解型クロメートは、例えばクロム酸を主成分とし、他に硫酸、磷酸、硼酸およびハロゲンなどの各種陰イオンを添加した浴を用いて、金属板を陰極電解処理することにより行なわれてきた。また、塗布型クロメートは、クロメート処理金属板からのクロムの溶出の問題があるので、あらかじめ6価クロムの一部を3価に還元した溶液や6価クロムと3価クロム比を特定化した溶液に無機コロイドや無機アニオンを添加して処理液とし、金属板をその中に浸漬したり、処理液を金属板にスプレーしたりすることにより行なわれてきた。

クロメート皮膜の内、電解によって形成されたクロメート皮膜は、6価クロムの溶出性は少ないものの耐食性は十分とは言えず、特に加工時などの皮膜損傷が大きい場合、その耐食性は低下する。一方、塗布型クロメート皮膜により被覆された金属板は、耐食性が高

く、特に加工部耐食性に優れているが、クロメート皮膜からの 6 価クロムの溶出が問題となる。有機重合体を被覆すれば 6 価クロムの溶出はかなり抑制されるものの十分ではない。また、特開平 5-230666 号公報に開示されているような一般に樹脂クロメート処理と呼ばれる方法では 6 価クロムの溶出抑制に改善は見られるものの、微量の溶出は避けられない。

このように 6 価クロムの溶出を完全に抑えるためには、6 価クロムを全く使用せず従来の 6 価クロムを含有するクロメート皮膜と同等の機能を有する耐食性皮膜の開発が必要となる。

これまでに全く 6 価クロムを含まない防食技術として、有機系腐食抑制剤（インヒビター）を使用した方法の開発が進められている。このような有機系腐食抑制剤としてベンゾエート、アゼレート等のカルボン酸塩、金属イオンとの相互作用し易い -S-, -N- を含有する化合物等やこれらの錯体が知られている。

有機系腐食抑制剤を皮膜中に含有させる技術として、例えば、特開昭 62-23989 号公報に開示されている亜鉛のヒドロキシ錯体、特開平 3-183790 号公報や特開平 2-222556 号公報に開示されている Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Ti, Zr, Sn, Ni 等の金属キレート化合物、特開平 6-321851 号公報に開示されている有機化合物のアルカリ土類金属塩、遷移金属塩及び遷移金属錯体、特開平 8-48916 号公報に開示されているカルボン酸のチタンおよびジルコニウム錯体、などが提案されている。しかし、これらの腐食抑制剤は、錯体を構成する金属元素の防食効果が弱いため、6 価クロムと同等の機能を有するには至っていない。特に、傷つき部や加工によって発生した皮膜欠陥箇所の耐食性は、ほとんど期待できない。

また、特開平 7-188951 号公報は、ラジエターやパイプなど溶液に接触する金属の防食を目的として、希土類金属-有機キレート化

合物を開示している。これは、溶液の循環により連続的に腐食箇所へ腐食抑制剤を供給できるように、腐食抑制剤が水溶性の化合物として設計したものである。従って、希土類金属元素の強い防食効果を利用しているものの、腐食箇所への腐食抑制剤供給絶対量が塗布量によって限定される金属板上の皮膜においては、湿潤雰囲気下で皮膜外に溶出するため、クロメート皮膜並の長期耐食性が望めない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、これらの問題点を解決して、特に加工や傷付により皮膜が損傷を受けた場合においても耐食性に優れ、かつクロメート皮膜を代替できる表面処理金属板およびその処理液を提供することにある。

現行クロメート処理に変わる汎用化成処理皮膜を6価クロムを全く含有しない系で設計し、かつ上記問題を解消するため、発明者らは鋭意研究を重ねた結果、希土類金属元素を有機化合物との錯体および／または塩として金属板上の皮膜に混合分散する事が、金属板の腐食抑制に効果的であることを見出した。上述したように、従来の技術では、希土類金属元素の錯体を循環水などに添加し使用する水溶性のものに限られており、そのまま金属板上に形成された皮膜中に混合しても長期耐食性は望めなかった。本発明は、強い防食機能を持つ希土類金属元素を有機化合物との錯体および／または塩にする事によって、皮膜マトリックス成分や他の添加物との化学的相互作用を最小にし、かつ希土類金属元素と有機化合物との錯体および／または塩の中性領域での水への溶解度によってマトリックス成分の構造を設計し、これらの皮膜を構成する成分が本来持つ機能を効果的に引き出したものである。

特に、あらゆるマトリックス成分にも適用できるように、中性域において難水溶性になるように希土類金属錯体および／または塩を設計し、皮膜外への溶出を抑制することによって長期耐食性を付与した。このとき、酸性域においては希土類金属錯体および／または塩が水溶性になるように設計すると、腐食発生箇所のpH低下に応答して希土類金属錯体および／または塩が溶解し、選択的に加工部や傷付き部など腐食進行部分を補修する機能を付与できることを見出した。

このほかにも、錯体および／または塩を形成する有機化合物の官能基の種類を選択することによって有機化合物そのものにも腐食抑制機能を付与し、皮膜の全体としての防食性能をさらに強化した。

本発明の要旨は下記にある。

(1)  $-O-$ 、 $=O$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $=N-$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、リン酸基から選ばれる1種以上の官能基を分子中に含む有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩と、これらを物理的に保持でき、かつ金属板と密着力を有するマトリックスが主成分である皮膜で被覆してなることを特徴とする表面処理金属板。

(2) 前記錯体及び／または塩のpH6～7における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で $0.01\text{mol}/\ell$ 以下であることを特徴とする上記(1)記載の表面処理金属板。

(3) 前記錯体及び／または塩のpH3以下における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で $0.1\text{mol}/\ell$ 以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の表面処理金属板。

(4) 前記希土類金属元素がランタノイド及び／またはイットリウムであることを特徴とする上記(1)～(3)記載の表面処理金属板。

(5) 前記錯体及び／または塩を形成する前記有機化合物が $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $=\text{N}-$ から選ばれる一種以上の塩基性官能基と $-\text{O}-$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、リン酸基から選ばれる一種以上の官能基を分子中に含む有機化合物であることを特徴とする上記(1)～(4)記載の表面処理金属板。

(6) 前記錯体及び／または塩を形成する前記有機化合物のpH 6～7における水に対する溶解度が、 $0.01\text{mol}/\ell$ 以下であることを特徴とする上記(1)～(5)記載の表面処理金属板。

(7) 前記マトリックスが樹脂であることを特徴とする上記(1)～(6)記載の表面処理金属板。

(8) 前記マトリックスがオルソリン酸及び／またはポリリン酸であることを特徴とする上記(1)～(6)記載の表面処理金属板。

(9) 前記マトリックスが希土類金属元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする上記(1)～(6)記載の表面処理金属板。

(10) 前記マトリックスがイットリウム、ランタンおよび／またはセリウムのリン酸化合物もしくはリン酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする上記(9)記載の表面処理金属板。

(11) 前記マトリックスが無機コロイドであることを特徴とする上記(1)～(6)記載の表面処理金属板。

(12)  $-\text{O}-$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $=\text{N}-$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、リン酸基から選ばれる1種以上の官能基を分子中に含む有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩、及び皮膜マトリックス形成成分が主成分であることを特徴とする金属表面処理液。

(13) 前記錯体及び／または塩のpH 6～7における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で  $0.01\text{mol}/\ell$  以下であることを特徴とする上記(12)記載の金属表面処理液。

(14) 前記錯体及び／または塩のpH 3以下における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で  $0.1\text{mol}/\ell$  以上であることを特徴とする上記(12)又は(13)記載の金属表面処理液。

(15) 前記希土類金属元素がランタノイド及び／またはイットリウムであることを特徴とする上記(12)～(14)記載の金属表面処理液。

(16) 前記錯体及び／または塩を形成する有機化合物が $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $=\text{N}-$ から選ばれる一種以上の塩基性官能基と $-\text{O}-$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、リン酸基から選ばれる一種以上の官能基を分子中に含む有機化合物であることを特徴とする上記(12)～(15)記載の金属表面処理液。

(17) 前記錯体及び／または塩を形成する有機化合物のpH 6～7における水に対する溶解度が、 $0.01\text{mol}/\ell$  以下であることを特徴とする上記(12)～(16)記載の金属表面処理液。

(18) 前記皮膜マトリックス形成成分が樹脂であることを特徴とする上記(12)～(17)記載の金属表面処理液。

(19) 前記皮膜マトリックス形成成分がオルソリン酸及び／またはポリリン酸であることを特徴とする上記(12)～(17)記載の金属表面処理液。

(20) 前記皮膜マトリックス形成成分が希土類金属元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする上記(12)～(17)記載の金属表面処理液。

(21) 前記皮膜マトリックス形成成分がイットリウム、ランタンおよび／またはセリウムのリン酸化合物もしくはリン酸水素化合物



またはこれらの混合物であることを特徴とする上記（20）記載の金属表面処理液。

（22）前記皮膜マトリックス形成成分が無機コロイドであることを特徴とする上記（12）～（17）記載の金属表面処理液。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の表面処理金属板の模式断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に使用する有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩は、前述のように、限定するわけではないが、中性領域で水に難溶性とし、酸性領域で水に可溶性にする希土類元素化合物として開発されたものであり、この目的のためには希土類金属元素を特定の有機化合物で錯体化したものが一般的に好適であるが、希土類金属元素と特定の有機化合物との塩でも同様の目的を達成できる。以下では、本発明に用いる有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／又は塩を、簡単のために、「希土類金属錯体」と略記する。

希土類金属元素は、メカニズムは定かではないが防食機能を有している。本発明に使用される希土類金属錯体（即ち有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩）には、すべての希土類金属元素が使用でき、希土類金属錯体を形成したときの希土類金属の価数は、特に制限されない。取り扱いのし易さから好ましくは、ランタノイドおよび／またはイットリウム、さらに経済的に好ましくはランタンまたはセリウム、より好ましくは酸化力を合わせ持った4価のセリウムである。

本発明に使用される希土類金属錯体を形成する有機化合物は、処

理液中や皮膜中で希土類金属錯体として安定に存在できるものであれば良く、腐食環境下において希土類金属が持つ防食機能を効果的に引き出すことが出来る。具体的には、 $-O-$ 、 $=O$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $=N-$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、リン酸基から選ばれる1種以上の官能基を分子中に含む有機化合物が好ましい。これらの官能基を分子中に存在させることによって処理液中や皮膜中で希土類金属錯体を形成して安定化し、マトリックス成分や添加物との相互作用を抑制する。これによって、より効率的に希土類金属が持つ防食機能を引き出すことが出来る。また、錯体の場合、有機化合物以外の配位子として無機化合物を含有していても差し支えない。これら無機化合物の例としては、 $H_3PO_4$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ などのリン酸化合物、 $H_2SO_4$ 、 $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ などの硫酸化合物、 $HNO_3$ 、 $NO_3^-$ などの硝酸化合物、 $H_2O$ 、 $OH^-$ などがあげることが出来る。

本発明に使用される希土類金属錯体は、汎用的に長期耐食性を付与するために中性域で難水溶性のものが好ましい。

具体的には希土類金属錯体の水に対する溶解度がpH6～7で希土類金属元素換算で $0.01\text{mol}/\ell$ 以下であることが好ましい。より好ましくはpH5～8で溶解度が希土類金属元素換算で $0.01\text{mol}/\ell$ 以下であるとさらに長期間耐食性を維持できる。

pH6～7での水に対する溶解度が $0.01\text{mol}/\ell$ 超であると、雨水や結露など湿潤環境下で皮膜から容易に希土類金属錯体が溶出するため、マトリックス成分の構造を工夫しないと湿潤環境での長期耐食性能が低くなる。pH6～7での水に対する溶解度が $0.01\text{mol}/\ell$ 超である希土類金属錯体の場合に用いるマトリックス構造は、後述する、水に高い親和性を有し且つ金属材料表面に対し吸着、水素結合等の密着する分子骨格を有し、残部は水に親和性が無い分子骨格

から構成される非水溶性共重合体樹脂及びテレケリック樹脂ないしはコア・シェル型エマルジョン樹脂、又は、水溶性樹脂であって塗料中に架橋剤を含み皮膜形成処理時に該架橋剤により硬化し非水溶性化する硬化性樹脂、あるいは希土類金属元素の酸素酸化合物を選択した方が、耐食性を長期的に持続することができる。

難水溶性の希土類金属錯体を用いる場合、コロイドまたはミセル状の微粒子であると耐食性能はさらに向上する。この場合のコロイドまたはミセルの微粒子の大きさは、皮膜厚さに対して十分小さいことが必要である。粒子径が、皮膜を構成するマトリックス中に取り込まれないほど大きいと、皮膜表面にほとんどの希土類金属錯体が露出した状態になり、湿潤雰囲気下では、長期的にはその物質固有の溶解平衡を保ちつつ希土類金属錯体が皮膜外へ少しづつ溶け出してしまふ。また、皮膜が加工を受けた際に、皮膜中に大きな粒子が存在するとマトリックスとの界面で剝離が発生し、皮膜の被覆性を著しく低下させる。従って、コロイド粒子が大きすぎると、長期的に平板及び加工部の耐食性といった鋼板性能を維持することはできない。つまり、長期的な耐食性を維持するためには、コロイドまたはミセルの粒子の大きさは皮膜厚さに対し十分小さくし、皮膜マトリックスに取り込まれることが必要である。通常、本発明の表面処理金属板が使用されている環境下に必要な膜厚を想定すると、コロイドまたはミセルの平均粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以下であると好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下である。

また、中性域で難水溶性にした場合、加工部や傷付き部の耐食性を付与するためには、酸性域で水溶性になる希土類金属錯体が好ましい。具体的には、希土類金属錯体のpH3以下における溶解度が希土類金属元素換算で $0.1\text{mol}/\ell$ 以上であることが好ましい。 $0.1\text{mol}$

／ $l$ 以上にする事によって、腐食発生箇所の腐食反応にともなうpH低下に応答して希土類金属錯体が溶解し、加工部や傷付き部など腐食進行部分を選択的に補修する機能を付与する事ができる。 $0.1\text{mol}/l$ 未満では、厳しい加工で皮膜に損傷を受け、かつ極めて厳しい腐食環境にさらされたとき、腐食箇所への希土類金属錯体の供給が不十分になり、耐食性が低くなる。

さらに、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $=\text{N}-$ から選ばれる一種以上の塩基性官能基と $-\text{O}-$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、リン酸基から選ばれる一種以上の官能基を分子中に含む有機化合物を使用することによって、有機化合物そのものにも腐食抑制効果を付与し防食性能を強化することが出来る。より好ましくは、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $=\text{N}-$ から選ばれる一種以上の塩基性官能基と $-\text{O}-$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、リン酸基から選ばれる二種以上の官能基を分子中に含む有機化合物である。この有機化合物は、金属表面への吸着性を有するため、効率的に希土類金属を金属板表面に供給でき、かつ腐食進行時の皮膜中で希土類金属元素と解離したあとでも、溶出する金属板を構成する金属と錯形成し沈着するため、金属板のイオン化の更なる進行を抑制する。

上記希土類金属錯体を形成する有機化合物は、中性域で難水溶性であることが好ましく、親水性官能基の量と疎水性骨格の量とのバランスをコントロールする事によって制御できる。水に対する溶解度はpH6～7において $0.01\text{mol}/l$ 以下であると、有機化合物が皮膜中で希土類金属を放出し解離したあとでも皮膜中に長期的に残存でき有機化合物腐食抑制剤として機能させることが出来る。これらの有機化合物の好適な例として、チオグリコール酸エステル、2,5-ジメチルピロールのN置換誘導体、8-ヒドロキシキノリンの誘導体、トリアジンチオールの誘導体、メルカプトカルボン酸類、

サリチル酸やチオサリチル酸の誘導体、スルフォ安息香酸の誘導体、カテコールの誘導体、ヒドロキシピリジン、ニコチン酸、メルカプトニコチン酸などのピリジン誘導体、ジー（２－エチルヘキシル）リン酸、２－エチルヘキシル－２－エチルヘキシル亜リン酸、ビス（２，４，４－トリメチルペンチル）亜リン酸などの有機リン酸化合物、没食子酸のエステル誘導体シクロデキストリン等である。

本発明に使用される希土類金属錯体は、同一皮膜中において１種類を添加して使用することも可能であるが、希土類金属元素あるいは有機化合物を変えた複数の希土類金属錯体を添加して使用することもできる。複数の希土類金属錯体を添加した方が、種々の腐食環境に幅広く対応可能になるが、実際的には製造コストや溶接性などの要求される特性によって皮膜厚さを制限しなくてはならず、皮膜に添加される希土類金属錯体の単位面積当たりの絶対量が限定されるため、量と種類は最適化しなければならない。

金属板上の皮膜中に含まれる希土類金属錯体の量としては、皮膜マトリックス自体の耐食性により必要添加量が変わるため限定することは出来ないが、希土類金属換算で  $1\text{ mg/m}^2$  以上であれば良い。 $1\text{ mg/m}^2$  未満では、添加効果が不十分で皮膜としての耐食性向上が認められない。また、 $10\text{ g/m}^2$  を超えて添加しても耐食性向上効果は飽和してしまうため、経済性を考慮すると  $10\text{ g/m}^2$  で十分である。希土類金属錯体の処理液中での存在形態は、使用される溶媒やpH、温度、濃度に依存するが、溶解した状態または処理液中に微細分散したコロイド状、ミセル状、あるいはエマルジョン状が好ましい。これら以外では、皮膜を形成したときに希土類金属錯体の分散状態が不均一になり、希土類金属錯体の存在量が少ないところが腐食しやすくなる。

本発明に使用される皮膜マトリックスとしては、希土類金属錯体

の安定度を著しく損なうものでなく、かつ希土類金属錯体を物理的に金属表面の皮膜中に保持し金属板と密着性を有する材料であれば良く、特に限定されるものではない。好適な例としては、樹脂、無機コロイド、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、希土類金属元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物などがあげることができる。これらが複合的に使用されても差し支えない。

マトリックスに樹脂を使用する場合、一般的には、アクリル系、エポキシ系、オレフィン系、アイオノマーなどの種類が例としてあげられ、形態としては、水溶性、水に分散したエマルジョン樹脂、ラテックスなどを適宜選択できる。

好適な樹脂構造としては、水に高い親和性を有し且つ金属材料表面に対し吸着、水素結合等の密着する分子骨格を有し、残部は水に親和性が無い分子骨格から構成される非水溶性共重合体樹脂及びテレケリック樹脂ないしはコア・シェル型エマルジョン樹脂、又は、水溶性樹脂であって塗料中に架橋剤を含み皮膜形成処理時に該架橋剤により硬化し非水溶性化する硬化性樹脂等をあげることができる。

この様な構造を持つ樹脂が好適である理由は、ガスバリアー性、耐イオン透過性、塗料密着性、耐指紋性、金属表面との密着性及び加工性等を有し、皮膜状態でも安定した特性を有する骨格であるためである。特に希土類金属錯体が中性域で水溶性の場合、水に親和性が無い分子骨格の皮膜中のネットワークが希土類金属錯体の皮膜外への溶出を抑制する効果が得られる。また、希土類金属錯体が中性域で難水溶性の場合においても希土類金属錯体のコロイドまたはミセルの安定分散性を確保し、水との親和性を有する分子骨格部が腐食環境下で微量吸水し希土類金属錯体の溶解、機能発現場として作用する。

従って、この様な樹脂構造とすることが望ましく、その樹脂組成としては、非水溶性共重合体樹脂の場合、ビニル系、オレフィン系化合物をモノマーとする共重合体樹脂で、これらは溶液、バルク、界面、懸濁及びエマルジョンの各種重合方法によって製造される。主要骨格は非水和性ビニル系、オレフィン系モノマーの重合物で、両末端部に水、金属表面との親和性の高いビニル系カルボン酸、ビニル系アミン、ビニル系スルホン酸、ビニル系アルコール、ビニルフェノール、ビニル系磷酸塩等の有機重合体にて構成される共重合樹脂、又は、非水和性骨格部の重合過程に於いて連鎖移動剤を用い両末端に水、金属表面との親和性基を導入したテレテリック樹脂、又は、非水和性ビニル系、オレフィン系モノマーの重合物をコア相とし、水、金属表面との親和性の高いモノマーの重合物をシェル相としたエマルジョン樹脂等である。

尚、これらの共重合体樹脂、テレケリック樹脂、コア・シヨル型エマルジョン樹脂の場合、水、金属表面との親和性の高い骨格部と非水和性骨格部との重量比は金属表面との密着性を確保するためには高い方が望ましいが、高すぎると吸水率が上昇し水膨潤による皮膜剥離が起こり好ましくなく、又、低すぎると塗料密着性を損なうため好ましくない。従って、この重量比は  $3/100 \sim 3/2$  好ましくは  $1/20 \sim 1/1$  に調整するのが望ましい。又、これらの樹脂に限定されることなく、他の水分散系塗料に用いられる樹脂を用いても差し支えない。

又、水溶性樹脂の場合、水溶性ビニル系モノマーの重合体又は水溶性ビニル系モノマーの重合体から構成される水溶性樹脂又は水溶性ビニル系モノマーと非水溶性ビニル系モノマーとの共重合体から構成される水溶性ビニル系樹脂であり、且つ、その骨格中に架橋性官能基（不飽和結合、等）を含み硬化剤により高分子分子錯間架橋

が起こり非水溶性となる樹脂を用いる。その水溶性ビニル系モノマーとしては極性基含有モノマーが使用できる。

この極性基とは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OH}$ 等のプロトン供与性群、又は、それらの塩、エステル及び $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$  ( $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  はアルキル基又はアリル基である) 等のプロトン受容性群、更には、イオン結合を有する4級アンモニウム塩基、又はプロトン供与・受容性基が混在する両性極性基を意味し、これら極性基が単独、又は複数種導入されたビニル系化合物がモノマーとして利用出来る。又、非水溶性ビニル系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -マチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸アリルエステル等の中から選ばれた1種又は2種以上が使用できる。

尚、この非水溶性ビニル系重合体骨格の導入は重合物トータルの水溶性を調整し硬化時の架橋度を調整するために行われるもので、特に量を制約されるものではないが、重合物トータルとしての水への溶解度は25℃常圧下において5重量%以上、好ましくは10重量%以上となる様導入量を調整するのが望ましい。重合物はこれらモノマーの1種又はそれ以上を使用し製造できる。更に、非水溶性重合物に上記官能基を導入し水溶性化しても差し支えない。又、架橋剤としては凡用のアミン、カルボン酸、ブロックイソシアネート等が使用可能であり高分子分子錯間をウレタン結合、酸アミド結合、エステル結合等を形成して架橋し非水溶性化する。

無機コロイドをマトリックスとして使用する場合、シリカ、アルミナ、チタニア、セリアなど一般に入手できる市販の無機コロイドを使用することができる。また、上述した希土類金属元素の酸素酸化合物とは、リン酸イオン、タングステン酸イオン、バナジン酸イオンなどの酸素酸アニオンと希土類金属元素との化合物を指称し、



酸素酸水素化合物とはカチオンの一部に水素を含む化合物を指称する。これら酸素酸化合物および／または酸素酸水素化合物は、ペースト状でおそらくは非結晶性（非晶質）の無機重合体を形成しているために、成膜しても加工追従性を有し、そのバリアー効果により腐食を抑制するとともに、酸素酸を過剰にすることで酸素酸塩皮膜型の不働態皮膜を形成し、かつ酸化物皮膜型の不働態皮膜を形成させることができるため、さらに高い防食性能を持った無機系耐食性化成処理皮膜を得ることが出来る。

希土類金属元素としては、ランタン、セリウム、イットリウム、特にランタンが好適である。また、セリウムはカソーディック反応の抑制にも有効であり、4価のセリウムを用いると更にその効果が増す。好適な酸素酸化合物は、リン酸化合物および／またはリン酸水素化合物であり、リン酸種としてはオルソリン酸、メタリン酸、ポリリン酸である。特にポリリン酸水素化合物が好適である。

この皮膜は、ペースト状で、おそらく非晶質（非結晶性）の無機重合体を形成していると考えられる。但し、非晶質中に結晶質の粒子が分散して存在していてもよい。

希土類金属元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物もしくはそれらの混合物の皮膜中の希土類金属元素イオンと酸素酸イオン（酸素酸水素化合物の場合、もしくはそれを含む混合物の場合については酸素酸イオンに換算した）のモル比（酸素酸イオン／希土類元素イオン）は、一般に 0.5～100、好ましくは 2～50、さらに好ましくは 5～10がよい。0.5未満では加工追従性が十分ではなく、100を超えると成膜性が低下する。また、希土類元素の供給源は特に限定はしないが、酸化物、酢酸塩、炭酸塩、塩化物、ふっ化物のような希土類元素化合物等が挙げられ、酸化物が好ましい。

この希土類元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物または

これらの混合物を主成分とする皮膜（マトリックス）については、PCT/JP96/03670(1997年2月4日出願)に開示した。その内容はここに incorporated by referenceする。

本発明の皮膜や処理液には、不働態化皮膜形成助剤としてリン酸、ポリリン酸、または、添加物として水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸ランタン、リン酸水素ランタン、リン酸セリウム、リン酸水素セリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ などを添加できる。

本発明の皮膜を形成するための処理液は、基本的に希土類金属錯体とマトリックス成分と溶媒から構成され、処理液の濃度やpHは特に限定されない。溶媒は水系、揮発性有機化合物の何れでも選択できる。但し、製造環境を考慮に入れると水系の方が好ましい。

膜厚は、用途によって変わるため限定することは出来ないが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましい。より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であるとさらに好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 未満では耐食性が十分ではない。しかし、膜厚が $10\mu\text{m}$ を越えても耐食性向上効果は飽和してしまうため、経済性を考慮すると $10\mu\text{m}$ で十分である。

目的に応じて本発明の皮膜の上にさらに樹脂、塗料、無機物あるいはこれらの混合物で構成される皮膜を上塗りしても差し支えない。

この発明の対象となる金属板は特に限定されないが、例えば溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛-鉄合金めっき鋼板、溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板、溶融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板、溶融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、溶融鉛-スズ合金めっき鋼板などの溶融めっき鋼板や、電気亜鉛めっき

鋼板、電気亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板、電気亜鉛－鉄合金めっき鋼板、電気亜鉛－クロム合金めっきなどの電気めっき鋼板などの表面処理鋼板、冷延鋼板や亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなどの金属板などに適用できる。

図 1 に本発明の表面処理金属板の例を示す。図中、1 は鋼板、2 は亜鉛めっき層、3 は本発明による有機化合物と希土類金属元素との錯体および／または塩をマトリックス中に含む表面処理層、4 は任意に形成される上塗り皮膜層である。

## 実施例

### 希土類金属錯体および塩

#### (1) カテコール－希土類金属錯体

カテコール( $C_6H_4(OH)_2$ )の水溶液中に硝酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム(Ⅲ)、硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム、硝酸ネオジムをそれぞれカテコールと等モルになるように添加し、スターラーで一晩攪拌し、カテコール－希土類金属錯体コロイド溶液をそれぞれ得た。なおカテコール－セリウム(Ⅳ)錯体コロイドの平均粒子径は $0.39\mu m$ であった。

#### (2) トリフルオロメタンスルホン酸－希土類金属塩

イットリウムトリフラート(試薬：アルドリッチ製)、ランタントリフラート(試薬：アルドリッチ製)、セリウムトリフラート(試薬：アルドリッチ製)、ネオジムトリフラート(試薬：アルドリッチ製)、を用いた。

#### (3) ジー(2－エチルヘキシル)リン酸－希土類金属錯体

ジー(2－エチルヘキシル)リン酸をアセトンに溶かし、これに硝酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム(Ⅲ)、硝酸ネオジムの水溶液を加え、ジー(2－エチルヘキシル)リン酸－希土類

金属錯体のエマルジョン溶液を得た。

(4) 2-ヒドロキシピリジン-希土類金属錯体

2-ヒドロキシピリジンのリン酸溶液を作り、これに硝酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム(Ⅲ)、硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム、硝酸ネオジムの水溶液をそれぞれ混合し、80℃で3時間加熱し、リン酸含有2-ヒドロキシピリジン-希土類金属錯体を得た。

(5) 2-メルカプトニコチン酸-希土類金属錯体

2-メルカプトニコチン酸のリン酸溶液をつくり、これに塩化イットリウム、塩化ランタン、塩化セリウムの水溶液を混合し、80℃で3時間加熱し、リン酸含有2-メルカプトニコチン酸-希土類金属錯体を得た。

(6) 2-ヒドロキシニコチン酸-希土類金属錯体

2-ヒドロキシニコチン酸ナトリウム塩の水溶液に硝酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸セリウム(Ⅲ)、硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム、硝酸ネオジムの水溶液をそれぞれ混合し、2-ヒドロキシニコチン酸-希土類金属錯体のコロイドを得た。特に硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム水溶液の混合時には混合速度を変化させ、平均粒子径0.96  $\mu\text{m}$ 、0.41  $\mu\text{m}$ 、0.18  $\mu\text{m}$ のコロイド溶液をそれぞれ得た。

(7)  $\gamma$ -シクロデキストリン-希土類金属錯体

$\gamma$ -シクロデキストリンの水溶液中に硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム水溶液を加え、 $\gamma$ -シクロデキストリン-希土類金属錯体水溶液を得た。

上記希土類金属錯体の水に対する溶解性能を表1に示した。

表1 錯体、塩、有機化合物の種類と水に対する溶解性

錯体略号	希土類 金 属	有機化合物	錯体、塩の溶解性		有機化合物 の溶解性 pH 6～7
			pH 6～7	pH 3以下	
Y-OTf	Y	トリフルオロメタンスルホン酸	C	C	C
La-OTf	La	トリフルオロメタンスルホン酸	C	C	C
Ce (III)-OTf	Ce(III)	トリフルオロメタンスルホン酸	C	C	C
Nd-OTf	Nd	トリフルオロメタンスルホン酸	C	C	C
Y-Cat	Y	カテコール	A	B	C
La-Cat	La	カテコール	A	B	C
Ce (III)-Cat	Ce(III)	カテコール	A	B	C
Ce (IV)-Cat	Ce(IV)	カテコール	A	B	C
Nd-Cat	Nd	カテコール	A	B	C
Y-DEHPA	Y	ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸	A	A	A
La-DEHPA	La	ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸	A	A	A
Ce (III)-DEHPA	Ce(III)	ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸	A	A	A
Nd-DEHPA	Nd	ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸	A	A	A
Y-2HP	Y	2-ヒドロキシピリジン	A	C	B
La-2HP	La	2-ヒドロキシピリジン	A	C	B
Ce (III)-2HP	Ce(III)	2-ヒドロキシピリジン	A	C	B
Nd-2HP	Nd	2-ヒドロキシピリジン	A	C	B
Y-2MN	Y	2-メチルピコニク酸	A	C	A
La-2MN	La	2-メチルピコニク酸	A	C	A
Ce (III)-2MN	Ce(III)	2-メチルピコニク酸	A	C	A
Y-2HN	Y	2-ヒドロキシピコニク酸	A	C	A
La-2HN	La	2-ヒドロキシピコニク酸	A	C	A
Ce (III)-2HN	Ce(III)	2-ヒドロキシピコニク酸	A	C	A
Ce (IV)-2HN	Ce(IV)	2-ヒドロキシピコニク酸	A	C	A
Nd-2HN	Nd	2-ヒドロキシピコニク酸	A	C	A
Ce (IV)-CyD	Ce(IV)	γ-シクロキストリン	C	C	C

溶解性：A：0.01mol/ℓ以下、B：0.01mol/ℓ超0.1mol/ℓ未満、  
C：0.1mol/ℓ以上

### 皮膜マトリックス

#### (A) アクリル系エマルジョン

市販の水分散アクリル系エマルジョン樹脂（日本合成ゴム社製：樹脂固形分50重量％）を使用した。

#### (B) SBRラテックス

市販の水分散 SBRラテックス（日本合成ゴム社製：樹脂固形分50重量％）を使用した。

#### (C) リン酸ランタン

酸化ランタンとポリリン酸（昭和化学社製：平均分子量約338）をモル比La/Pにして1/3の割合で十分に混合した後、150℃で12時間加熱した。

#### (D) コロイダルシリカ

市販のコロイダルシリカ（日産化学製、固形分20重量％、pH2）を使用した。

#### (E) ポリリン酸

市販のポリリン酸（和光純薬工業製：平均分子量338）を使用した。

#### (F) テレケリック樹脂

ポリ（スチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸 n-ブチル／アクリル酸 n-ブチル）のアニオン重合反応過程で連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸、メルカプトエタノール等を使用し、アクリルモノマー共重合体の末端にアルコール性水酸基、カルボキシ基を導入した。スチレン5重量部、メタクリル酸メチル5重量部、メタクリル酸 n-ブチル15重量部、アクリル酸 n-ブチル75重量部をモノマーとして溶媒テトラヒドロフラン（THF）500重量部中に仕込み、重合開始剤として4, 4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）を1.5重量部加え、80℃以下で重合した。

### (G) コア・シェル型エマルジョン樹脂

スチレン (5 重量部) - メタクリル酸メチル (5 重量部) - メタクリル酸 n-ブチル (10 重量部) - アクリル酸 n-ブチル (60 重量部) - メタクリル酸 (6 重量部) - アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (8 重量部) - メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (6 重量部) のコア・シェル型樹脂を乳化重合により調整した。上記 ( ) 内に記述した仕込み比で全モノマー 40 重量部を脱イオン水 60 重量部に投入し、乳化剤としてドデシルベンゼン硫酸ナトリウムを 0.2 重量部、触媒として過硫酸アンモニウムを 0.2 重量部加え、70℃で強攪拌下エマルジョン樹脂を調整した。

### (H) 水溶性樹脂

アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 15 重量部を脱イオン水 5 重量部に投入し、触媒として過硫酸アンモニウムを 0.3 重量部加え、40℃下で水溶性樹脂を調製した。他に、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸との共重合体等を同様の手法にて調製した。又、共重合体樹脂調製の実施例中に記載した方法で、アクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸 n-ブチルとの共重合体等水溶性モノマーと非水溶性モノマーとの共重合体を有機溶媒中で適宜調製し精製後水に溶解して使用した。硬化剤としてアジピン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸、エチレンジアミン等のジアミン、ポリオキシエチレンジイソシアネート等のイソシアネートを架橋剤として用いた。

### 処理液の調製

上記した希土類金属錯体、皮膜マトリックス、及び添加物としてオルソリン酸または酸化セリウムゾル溶液 (Johnson Matthey 製、0.1 M / ℓ 硝酸溶液、固形分 50 g / ℓ、ノニオン系界面活性剤にて分散) を配合して建浴した。なお、比較として皮膜マトリックス単味も

建浴した。それぞれの建浴組成を表 2 及び表 3 に示した。また、建浴濃度は、希土類金属錯体を希土類金属換算で  $10 \text{ g} / \ell$ 、皮膜マトリックスを固形分換算で  $100 \text{ g} / \ell$ 、オルソ磷酸を  $\text{H}_3\text{PO}_4$  として  $20 \text{ g} / \ell$ 、酸化セリウムゾルを  $\text{CeO}_2$  換算で  $5 \text{ g} / \ell$  の条件に統一した。

表 2 処理液の組成

No	錯体、塩	平均粒子径	皮膜マトリックス	添加物	
1	Y-OTf		アクリル系エマルジョン	—	実 施 例
2	La-OTf		アクリル系エマルジョン	—	
3	Ce (III)-OTf		アクリル系エマルジョン	—	
4	Ce (III)-OTf		SBRラテックス	—	
5	Ce (III)-OTf		SBRラテックス	$\text{CeO}_2$	
6	Ce (III)-OTf		リン酸ランタン	—	
7	Ce (III)-OTf		コロイダルシリカ	—	
8	Ce (III)-OTf		コロイダルシリカ	リン酸	
9	Ce (III)-OTf		テレリク樹脂	—	
10	Ce (III)-OTf		コアシェル型エマルジョン樹脂	—	
11	Ce (III)-OTf		水溶性樹脂	—	
12	Nd-OTf		アクリル系エマルジョン	—	
13	Y-Cat		アクリル系エマルジョン	—	
14	La-Cat		アクリル系エマルジョン	—	
15	La-Cat		アクリル系エマルジョン	リン酸	
16	La-Cat		アクリル系エマルジョン	リン酸、 $\text{CeO}_2$	
17	La-Cat		SBRラテックス	—	
18	La-Cat		リン酸ランタン	—	
19	La-Cat		リン酸ランタン	$\text{CeO}_2$	



表2 処理液の組成 (つづき)

No	錯体、塩	平均粒子径	皮膜マトリックス	添加物	
20	La-Cat		コロイダルシリカ	—	実 施 例
21	Ce (Ⅲ)-Cat		アクリル系エマルジョン	—	
22	Ce (Ⅳ)-Cat	0.39 $\mu$ m	アクリル系エマルジョン	—	
23	Nd-Cat		アクリル系エマルジョン	—	
24	Y-DEHPA		アクリル系エマルジョン	—	
25	Y-DEHPA		SBRラテックス	—	
26	Y-DEHPA		SBRラテックス	リン酸	
27	Y-DEHPA		リン酸ランタン	—	
28	Y-DEHPA		コロイダルシリカ	—	
29	La-DEHPA		アクリル系エマルジョン	—	
30	Ce (Ⅲ)-DEHPA		アクリル系エマルジョン	—	
31	Nd-DEHPA		アクリル系エマルジョン	—	
32	Y-2HP		ネリリン酸	—	
33	La-2HP		アクリル系エマルジョン	—	
34	La-2HP		SBRラテックス	—	
35	La-2HP		リン酸ランタン	—	
36	La-2HP		コロイダルシリカ	—	
37	La-2HP		コロイダルシリカ	リン酸	
38	La-2HP		コロイダルシリカ	CeO <sub>2</sub>	
39	Ce (Ⅲ)-2HP		アクリル系エマルジョン	—	
40	Nd-2HP		アクリル系エマルジョン	—	
41	Y-2MN		リン酸ランタン	—	
42	La-2MN		リン酸ランタン	—	
43	Ce (Ⅲ)-2MN		リン酸ランタン	—	

表2 処理液の組成 (つづき)

No.	希土類金属錯体	平均粒子径	皮膜マトリックス	添加物	
44	Y-2HN		アクリル系エマルジョン	—	実 施 例
45	La-2HN		ポリリン酸	—	
46	La-2HN		SBRラテックス	—	
47	La-2HN		リン酸ランタン	—	
48	La-2HN		コロイダルシリカ	—	
49	Ce (III)-2HN		アクリル系エマルジョン	—	
50	Ce (IV)-2HN	0.96 $\mu$ m	アクリル系エマルジョン	—	
51	Ce (IV)-2HN	0.41 $\mu$ m	アクリル系エマルジョン	—	
52	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	アクリル系エマルジョン	—	
53	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	テレケリク樹脂	—	
54	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	コアシェル型エマルジョン樹脂	—	
55	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	水溶性樹脂	—	
56	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	アクリル系エマルジョン	リン酸	
57	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	アクリル系エマルジョン	リン酸、CeO <sub>2</sub>	
58	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	SBRラテックス	—	
59	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	リン酸ランタン	—	
60	Ce (IV)-2HN	0.18 $\mu$ m	コロイダルシリカ	—	
61	Nd-2HN		アクリル系エマルジョン	—	
62	Ce (IV)-CyD		テレケリク樹脂	—	
63	Ce (IV)-CyD		コアシェル型エマルジョン樹脂	—	
64	Ce (IV)-CyD		水溶性樹脂	—	
65	—		アクリル系エマルジョン	—	比 較 例
66	—		SBRラテックス	—	
67	—		リン酸ランタン	—	

表2 処理液の組成 (つづき)

No	希土類金属錯体	平均粒子径	皮膜マトリックス	添加物	比較例
68	—		コロイダルシリカ	—	
69	—		テレキック樹脂	—	
70	—		コアシェル型エマルジョン樹脂	—	
71	—		水溶性樹脂	—	
72	クロメート皮膜				

### 皮膜形成法

上記したそれぞれの処理浴を鋼板上に塗布、乾燥し皮膜形成を行った。鋼板への塗布量は、皮膜厚さにして約  $0.5\mu\text{m}$  にすべて統一した。用いた鋼板はGI（溶融亜鉛めっき鋼板、めっき付着量： $90\text{g}/\text{m}^2$ ）、EG（電気亜鉛めっき鋼板、めっき付着量： $20\text{g}/\text{m}^2$ ）、SZ（溶融亜鉛—アルミニウム合金めっき鋼板、めっき付着量： $90\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Zn}/\text{Al}=95.2/4.8$ ）、AL（溶融アルミニウム—シリコン合金めっき鋼板、めっき付着量： $120\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Al}/\text{Si}=90/10$ ）、CR（冷延鋼板）を用いた。尚、クロメート処理鋼板との比較を行うべく、クロメート処理液として、澱粉による部分還元クロム酸を $\text{CrO}_3$ 換算で $30\text{g}/\ell$ 、 $\text{SiO}_2$ を $40\text{g}/\ell$ 、オルソ磷酸を $20\text{g}/\ell$ 含有する処理液を建浴し、金属クロム換算で約 $50\text{mg}/\text{m}^2$ となるように鋼板上に塗布、乾燥し皮膜形成を行った。尚、塗布はバーコーターを用い、雰囲気温度  $200^\circ\text{C}$  で30秒間乾燥した。

### 皮膜の性能評価法

(1) 平板耐食性をサンプルに5%、 $35^\circ\text{C}$ の塩水を噴霧した後の錆発生率で評価した。尚、噴霧期間はGI、EG、SZが10日、ALが15日で何れも白錆発生率、CRが5日で赤錆発生率を測定した。

評点：◎：錆発生無し

- ：錆発生率 5 %未満
- △：錆発生率 5 %超、20 %未満
- ×：錆発生率 20 %超

(2) サンプルをエリクセン7 mm加工後、5 %、35℃の塩水を噴霧した後の錆発生面積で加工部耐食性評価を行なった。なお、噴霧期間はG1, EG, SZが10日間、ALが15日間で何れも白錆発生率、CRが5日で赤錆発生率を測定した。

評点 ◎：錆発生率 0 %

- ：錆発生率 5 %未満
- △：錆発生率 5 %以上、20 %未満
- ×：錆発生率 20 %以上

(3) 塗料密着性をサンプル上にメラミン－アルキド塗料を厚さ約20  $\mu$  m塗布焼き付けし、沸騰水に30分浸漬後の基盤目試験（1 mm角基盤を10×10カットしテープ剝離）の塗膜剝離面積率で評価した。

評点：◎：剝離無し

- ：剝離率 5 %未満
- △：剝離率 5 %超、20 %未満
- ×：剝離率 20 %超

これら、性能試験結果を表4及び表5に示す。表4及び5から明らかなように、本発明による希土類金属錯体および／または塩を含有する処理皮膜は、比較例のクロメート皮膜と比較して同等の性能を有している。従って、6価クロムを全く含まない化成処理皮膜として優れた性能を発揮するものである。

表 3 金属板性能

No	金属板	耐食性		塗料 密着性
		平 板	加工部	
1	EG, GI	△	△	△
2	EG, GI	△	△	△
3	EG, GI	△	△	△
	SZ	○	△	×
	AL	○	△	×
	CR	△	△	△
4	EG, GI	△	△	×
5	EG, GI	△	△	△
6	EG, GI	○	◎	○
7	EG, GI	△	×	△
8	EG, GI	○	×	△
9	EG, GI	○～△	○～△	△
10	EG, GI	○	○～△	○～△
11	EG, GI	△	○～△	△
12	EG, GI	△	×	△
13	EG, GI	○	×	△
14	EG, GI	○	×	△
15	EG, GI	○	△	×
16	EG, GI	○	△	△
17	EG, GI	○	△	△
18	EG, GI	◎～○	○	○
19	EG, GI	◎	◎～○	○
20	EG, GI	○	×	△
21	EG, GI	○	△	△
	SZ	○	△	×
	AL	○	△	×
	CR	△	×	△
22	EG, GI	○	△	△
23	EG, GI	○	×	△

実

施

例

表 3 金属板性能 (つづき)

No	金属板	耐食性		塗料 密着性
		平 板	加工部	
24	EG, GI	○	×	○
25	EG, GI	○	△	△
26	EG, GI	○	△	△
27	EG, GI	◎	○	○
28	EG, GI	○	×	△
29	EG, GI	◎	×	△
30	EG, GI	◎	○~△	△
	SZ	○	△	△
	AL	◎	○~△	△
	CR	○	△	○
31	EG, GI	○	×	△
32	EG, GI	○	△	○
33	EG, GI	◎	△	△
34	EG, GI	○	△	△
35	EG, GI	◎	○	○
36	EG, GI	○	△	△
37	EG, GI	○	○	△
38	EG, GI	◎	△	○
39	EG, GI	◎	○~△	△
	SZ	◎	○~△	△
	AL	◎	○~△	○~△
	CR	○	△	△
40	EG, GI	○	○	△
41	EG, GI	◎	○	○
42	EG, GI	◎	◎	○
43	EG, GI	◎	◎	◎
	SZ	◎	◎	○
	AL	◎	◎	○
	CR	◎	○	○

実

施

例

表 3 金属板性能 (つづき)

No.	金属板	耐食性		塗料 密着性	
		平 板	加工部		
44	EG, GI	◎	◎～○	○	実 施 例
45	EG, GI	◎	○	○	
46	EG, GI	◎	◎～○	△	
47	EG, GI	◎	◎	◎	
48	EG, GI	◎	◎～○	○	
49	EG, GI	◎	◎～○	○	
	SZ	◎	◎～○	○	
	AL	◎	◎～○	○	
	CR	◎	○	○	
50	EG, GI	◎～○	○	○	
51	EG, GI	◎	○	◎～○	
52	EG, GI	◎	◎～○	◎	
53	EG, GI	◎	◎	◎～○	
54	EG, GI	◎	◎	◎	
55	EG, GI	◎	◎～○	◎	
56	EG, GI	◎	◎	◎	
57	EG, GI	◎	◎	◎	
58	EG, GI	◎	◎	◎～○	
59	EG, GI	◎	◎	◎	
	SZ	◎	◎	◎	
	AL	◎	◎	◎	
	CR	◎	◎	◎	
60	EG, GI	◎	◎	◎～○	
61	EG, GI	◎	○	○	
62	EG, GI	○～△	○～△	△	
63	EG, GI	○	○	○～△	
64	EG, GI	△	○～△	△	
65	EG, GI	×	×	×	比較例
66	EG, GI	×	×	×	

表 3 金属板性能 (つづき)

No.	金属板	耐食性		塗 料 密着性	
		平 板	加工部		
67	EG, GI	○	○	○	比 較
68	EG, GI	×	×	×	
69	EG, GI	×～△	×	◎	
70	EG, GI	×～△	×	◎	
71	EG, GI	×～△	×	◎	
72	EG, GI	○	△	◎	例
	SZ	○	△	◎	
	AL	○	△	○	
	CR	○	△	◎	

## 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明による希土類金属錯体および／または塩を含有する処理皮膜は、錯体および／または塩に含まれる希土類金属元素と皮膜マトリックス成分や他の添加物との化学的相互作用を最小にし、これらが本来持つ機能を効果的に引き出すことができるため、6価クロムを含有する皮膜と同等の性能を示すものである。これにより、クロメート皮膜と同等の性能を有し、環境付加を大幅に低減させた表面処理金属板および金属表面処理液を提供できる。

。

従って、本発明の表面処理金属板は自動車、家電製品、建材等の用途に有用である。



## 請 求 の 範 囲

1.  $-O-$ ,  $=O$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $=N-$ ,  $-SH$ ,  $-SO_3H$ 、リン酸基から選ばれる1種以上の官能基を分子中に含む有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩と、これらを物理的に保持でき、かつ金属板と密着力を有するマトリックスが主成分である皮膜で被覆してなることを特徴とする表面処理金属板。

2. 前記錯体及び／または塩のpH 6～7における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で  $0.01\text{mol}/\ell$  以下であることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

3. 前記錯体及び／または塩のpH 3以下における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で  $0.1\text{mol}/\ell$  以上であることを特徴とする請求項2記載の表面処理金属板。

4. 前記希土類金属元素がランタノイド及び／またはイットリウムであることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

5. 前記錯体及び／または塩を形成する前記有機化合物が  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $=N-$  から選ばれる一種以上の塩基性官能基と  $-O-$ ,  $=O$ ,  $-SH$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ 、リン酸基から選ばれる一種以上の官能基を分子中に含む有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

6. 前記錯体及び／または塩を形成する前記有機化合物のpH 6～7における水に対する溶解度が、  $0.01\text{mol}/\ell$  以下であることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

7. 前記マトリックスが樹脂であることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

8. 前記マトリックスがオルソリン酸及び／またはポリリン酸であることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

9. 前記マトリックスが希土類金属元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

10. 前記マトリックスがイットリウム、ランタンおよび／またはセリウムのリン酸化合物もしくはリン酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項9記載の表面処理金属板。

11. 前記マトリックスが無機コロイドであることを特徴とする請求項1記載の表面処理金属板。

12.  $-O-$ ,  $=O$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $=N-$ ,  $-SH$ ,  $-SO_3H$ 、リン酸基から選ばれる1種以上の官能基を分子中に含む有機化合物と希土類金属元素との錯体及び／または塩、及び皮膜マトリックス形成成分が主成分であることを特徴とする金属表面処理液。

13. 前記錯体及び／または塩のpH6～7における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で $0.01\text{mol}/\ell$ 以下であることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

14. 前記錯体及び／または塩のpH3以下における水に対する溶解度が希土類金属元素換算で $0.1\text{mol}/\ell$ 以上であることを特徴とする請求項13記載の金属表面処理液。

15. 前記希土類金属元素がランタノイド及び／またはイットリウムであることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

16. 前記錯体及び／または塩を形成する有機化合物が $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $=N-$ から選ばれる一種以上の塩基性官能基と $-O-$ ,  $=O$ ,  $-SH$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ 、リン酸基から選ばれる一種以上の官能基を分子中に含む有機化合物であることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

17. 前記錯体及び／または塩を形成する有機化合物のpH6～7に

おける水に対する溶解度が、 $0.01\text{mol}/\ell$ 以下であることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

18. 前記皮膜マトリックス形成成分が樹脂であることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

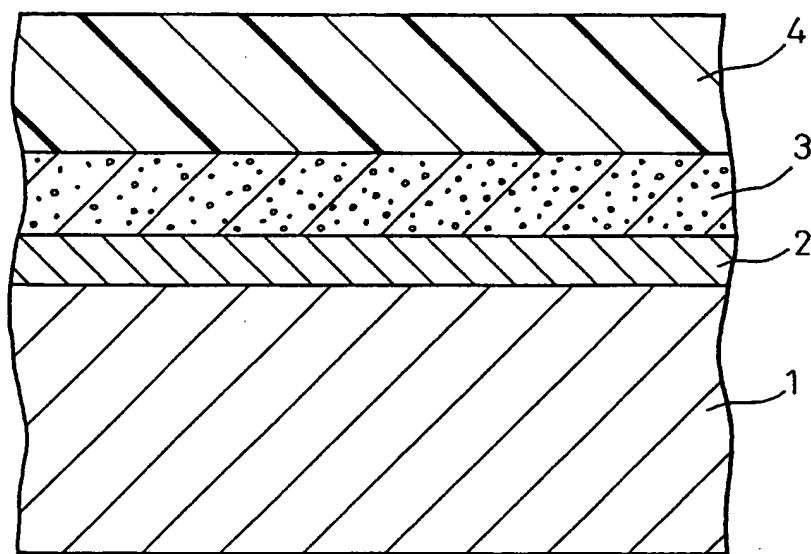
19. 前記皮膜マトリックス形成成分がオルソリン酸及び／またはポリリン酸であることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

20. 前記皮膜マトリックス形成成分が希土類金属元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

21. 前記皮膜マトリックス形成成分がイットリウム、ランタンおよび／またはセリウムのリン酸化合物もしくはリン酸水素化合物またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項20記載の金属表面処理液。

22. 前記皮膜マトリックス形成成分が無機コロイドであることを特徴とする請求項12記載の金属表面処理液。

Fig.1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01915

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C23C22/00, 22/08, 22/23, B32B15/04, B05D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C23C22/00-22/86, C23F11/00, B32B15/04, B05D7/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-188951, A (W.R. Grace & Co., Connecticut), July 25, 1995 (25. 07. 95) & US, 5130052, A & EP, 538970, B1	1-22
A	JP, 60-56078, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), April 1, 1985 (01. 04. 85) (Family: none)	1-22
A	JP, 1-242783, A (The British Petroleum Company PLC.), September 27, 1989 (27. 09. 89) & EP, 331284, A1 & US, 5013381, A	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
July 28, 1998 (28. 07. 98)

Date of mailing of the international search report  
August 11, 1998 (11. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01915

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 23 C 22/00、22/08、22/23、B 32 B 15/04、B 05 D 7/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 23 C 22/00 - 22/86、C 23 F 11/00、B 32 B 15/04、  
B 05 D 7/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-188951, A (ダブリュ・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネティカット), 25. 7月. 1995 (25. 07. 95) & US, 5130052, A & EP, 538970, B1	1-22
A	J P, 60-56078, A (株式会社豊田中央研究所), 1. 4月. 1985 (01. 04. 85) (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 1-242783, A (ザ プリティッシュ ピトロリアム コンパニー ピー. エル. シー.), 27. 9月. 1989 (27. 09. 89) & EP, 331284, A1 & US, 5013381, A	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 07. 98

国際調査報告の発送日

11.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長者 義久

4K

8015

電話番号 03-3581-1101 内線 3435